

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭59—35016

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> C 01 B 33/02 // H 01 L 21/203 21/205	識別記号 7310—4G 7739—5F 7739—5F	序内整理番号 7310—4G 7739—5F 7739—5F	⑬ 公開 昭和59年(1984) 2月25日 発明の数 1 審査請求 有
(全 3 頁)			

⑭ 含水素シリコン層の製造方法

⑮ 特 願 昭57—142104  
 ⑯ 出 願 昭57(1982) 8月18日  
 ⑰ 発明者 中村信夫  
 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
 地株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 ⑱ 発明者 鳥田寿一  
 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
 地株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 ⑲ 発明者 松原直

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
 地株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 ⑳ 発明者 村松信一  
 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
 地株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 ㉑ 発明者 右高正俊  
 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
 地株式会社日立製作所中央研究  
 所内  
 ㉒ 出願人 工業技術院長

明細書

発明の名称 含水素シリコン層の製造方法

特許請求の範囲

- シリコン含有化合物の真空蒸着あるいは被覆下でのシラン含有気体混合物の化学分解法又はプラズマ分解法によるシリコン層の製造において、シリコンが微結晶化する温度を含む温度にてシリコン層を製造する第1段階と、水素またはその同位元素の1種を含むプラズマ混合気での熱処理をシリコンの微結晶化温度近傍の温度にて行なう第2段階を少なくとも有することを特徴とする含水素シリコン層の製造方法。
- 前記第1段階と前記第2段階を大気に触れることなく連続して行なうことを特徴とする特許請求範囲第1項記載含水素シリコン層の製造方法。
- 前記第1段階シリコンが微結晶化する温度をTとした時、第1段階をT以下の温度でシリコン層を製造し、前記第2段階をTからT+50℃の間の温度で製造することを特徴とする特許請求範囲第1項記載の含水素シリコン層の製造方法。
- 前記第2段階をシリコンが微結晶化する温度をTとした時T-50℃とT+50℃の温度範

圍で行なうこととする特徴とする特許請求範囲第1項記載含水素シリコン層の製造方法。

- 前記第1段階と前記第2段階を大気に触れることなく連続して行なうこととする特許請求範囲第1項記載含水素シリコン層の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、シリコンまたはその合金の1種から成る層を組込んだ電子デバイス、特に光子顎射線を電気エネルギーに変換すべく使用し得る太陽電池に用いる含水素シリコン層の製造方法に関するものである。

従来の太陽電池の材料としては一般に結晶シリコンが使用されてきたが、セル特性が良好な反面製造コストが高いという欠点があつた。一方、最近注目をあびている非晶質シリコンについては、光吸収が大きいために薄くてもよく、低価格で作れるという特長を持つ反面、成長速度が小さいために長時間の成長が必要であり、長期使用的な信頼性にも問題がある。また、太陽光スペクト

ルからすれば既設感度範囲が狭く、難通な材料とは言えない。

本発明の目的は、非晶質シリコンと微結晶シリコンとが共に含まれるシリコン膜とすることにより両者の利点の特性を持つ太陽電池を提供することにある。この膜は太陽光スペクトルに近い波長感度を持ち光吸収の大きな材料であり、局在単位が小さく易動度が大きいために高い光電変換効率を示し、長期間安定な特性を示す様になる。

非晶質シリコンを太陽電池として用いるためにには、光導伝性を持たせるために膜中に水素を含ませることが不可欠であり、通常グロー放電法により形成されている。形成温度は2000～3000°Cであり、これ以上の温度で形成されたものは水素の割合が極めて低く、太陽電池としては適当でない。また、シリコン膜形成時に水素を含ませたものについては、3000°C以上の熱効率によつて水素が放出されることがわかつており、従つて、水素含有シリコン膜は、膜形成時および形成後も3000°C以上に加熱することは悪い影響を与える

依存する。波長0.5μmにおける吸収係数値は、結晶シリコンは $1.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、不純物をドープしない2500°Cで真空蒸着した非晶質シリコンは $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ に対して、5000°Cで微結晶化したシリコンは $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であった。形成温度を上げるに従つてこの値は結晶シリコンに近づいて小さくなり、5500°Cで $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ となつた。すなわち、これ以上の温度で形成した場合は、太陽電池としては、膜厚が数μm以上が必要となり利点は小さいことになる。

膜形成後の水素プラズマ処理の効果は膜の結晶性に依存し、結晶粒の小さなほど低温処理でよい。この効果については、赤外吸収測定等による膜中の水素量の測定および導電率の変化によつて確かめられる。僅々のシリコン膜についてこの効果を調べた結果、非晶質シリコン膜の場合は4000～5000°Cの温度範囲が最も効果があり、その他の微結晶シリコンを含んだ膜については、微結晶化温度Tの±50°Cの温度範囲が最も効果的であつた。更に、この水素プラズマ処理は膜形

とされてきた。

しかし、シリコン膜を形成した後に水素プラズマ処理を行なつた場合には、処理温度は高いほど良く最高5500°Cの温度まで充分な光導伝性が得られた。一方、真空蒸着あるいは減圧下での化学分解法・プラズマ分解法によつてシリコン膜を形成すれば、圧力と形成温度との関係によつて非晶質シリコンと微結晶シリコンが共に含まれる膜を形成することは容易である。こうして形成された膜を熱結晶化温度近傍の温度で水素プラズマ処理すれば、高い光導伝性と非晶質シリコンに近い光吸収を示し、その成長速度は、結晶シリコンと非晶質シリコンの中間の値となる。更に、グロー放電法によつて低温で形成されたものに比べ格段に信頼性の高い膜となる。微結晶化の温度はシリコン膜の形成方法および条件により少しずつ異なるが、真空蒸着法および減圧プラズマ分解法の場合には4800°Cから5400°C、減圧下での化学分解法の場合には5600°Cから6000°Cであつた。シリコン膜の光吸収の割合は、結晶粒の大きさに

成後に一度大気に触れさせた場合には、表面層のシリコンが酸化されてしまい、水素と結合できなくなつために効果が減少する。

#### 実施例 1

10<sup>-6</sup> Torr の圧力下で蒸着ソースである結晶シリコンに電子ビームを照射し、加熱された石英基板にシリコン膜を蒸着した。この時、基板温度が4500°Cの時は蒸着されたシリコン膜は非晶質であるが、5000°Cでは微結晶化する。まず、4500°Cの温度において毎秒1nmの速度で0.5μmの厚さに非晶質シリコンを蒸着し、次いで5000°Cの温度において毎秒1.5nmの速度で0.5μmの厚さに微結晶シリコンを蒸着した。次いで4600°C、0.1 Torr の圧力で30分間の水素プラズマ処理を行なつた。この結果、暗導伝率が $3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に對しAM 1の強度の光強度係数は $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ と10倍以上の変化を示し、太陽電池として使用可能な十分な自由キャリアが発生することがわかつた。また、波長0.5μmに對する吸収係数値は $6.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と

非晶質シリコンと結晶シリコンの中間的な値を示した。

#### 実験例 2

第1回は、シリコン膜を形成するための減圧プラズマ CVD装置の全体図である。反応管1は炉2により外部より加熱されており、ステンレス基板3が電極4に保持されている。5は高周波電源、6は真空ポンプを示している。反応管1の内部を高真空中にいた後表面結晶化する温度以下の300°Cの温度においてSiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>をSiH<sub>4</sub>:PH<sub>3</sub>=10:1の割合で流し、全体の圧力を1 Torrとした。この状態において電極4に高周波電圧を印加し、反応管内部にプラズマ放電させた。まず基板3に膜厚を30 nm成長させた後PH<sub>3</sub>を止め、圧力を1 Torrに調整した後にノンドープ層を300 nm成長させた。次に反応炉内の温度を表面結晶化の温度近傍の500°Cとして引き続きノンドープ層を400 nm成長させた。最後にこの温度においてSiH<sub>4</sub>とB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>をSiH<sub>4</sub>:B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=20:1の割合で流し、1 Torrの圧力を10

空乏層における局在密度の減少から結晶シリコン太陽電池に近い電流密度が可能となり、高い変換効率となる。更に、微結晶化温度付近での熱処理を経ているので、素子の信頼性は格段に優れたものとなる。

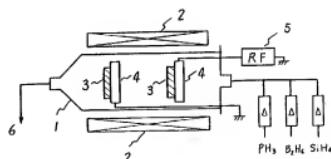
#### 図面の簡単な説明

第1回はシリコン膜を形成するための減圧プラズマ CVD装置の全体図である。

1…反応炉、2…加熱炉、3…基板、4…高周波電極、5…高周波電源。

特許出願人  
工業技術院共 石坂誠一

第 1 図



PAT-NO: JP359035016A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59035016 A  
TITLE: PREPARATION OF HYDROGEN-CONTAINING SILICON  
LAYER  
PUBN-DATE: February 25, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NAKAMURA, NOBUO  
SHIMADA, JUICHI  
MATSUBARA, SUNAO  
MURAMATSU, SHINICHI  
UTAKA, MASATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL N/A

APPL-NO: JP57142104

APPL-DATE: August 18, 1982

INT-CL (IPC): C01B033/02, H01L021/203 , H01L021/205

US-CL-CURRENT: 252/62.3E

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled layer capable of providing a solar cell having both merits of amorphous and crystalline silicons, by making a silicon layer at a temperature including a temperature wherein silicon is made into crystallite, treating it with hydrogen plasma at a temperature approximately the crystallite formation temperature.

CONSTITUTION: In the preparation of silicon layer by vacuum metallizing of silicon-containing solid substance or chemical decomposition method

or plasma decomposition method of silane-containing gas mixture under reduced pressure, the preparation consists of the first stage wherein the silicon layer is prepared at a temperature including a temperature (480°C; 540°C in the vacuum metallizing and plasma decomposition method under reduced pressure, and 560°C; 600°C in chemical decomposition method under reduced pressure) at which it is converted into crystalline, and the second stage wherein heat-treatment in a plasma atmosphere containing hydrogen or its isotope is carried out at a temperature approximately the crystallite formation temperature of silicon. By making the silicon layer containing both of amorphous and crystalline silicons, a hydrogen-containing silicon layer useful for a solar cell having characteristics of both merits is prepared.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio